Ueber einige Condensationsprodukte

von

Paratoluidin mit Acet- und Propionaldehyd.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität zu Basel.

Vorgelegt von

S. Wormser aus **Stuttgart.**

München 1895.

Buchdruckerei von J. Fuller, Weinstrasse 3.

Ueber einige Condensationsprodukte

von

Paratoluidin mit Acet- und Propionaldehyd.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität zu Basel.

Vorgelegt von

S. Wormser aus **Stuttgart.**

München 1895.

Buchdruckerei von J. Fuller, Weinstrasse 3.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0054

Gewidmet

meiner lieben Mutter,

dem teuern Andenken meines seligen Vaters.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. v. Miller, für das mir stets bezeugte Wohlwollen, sowie für die wertvollen Ratschläge meinen innigsten Dank auszusprechen.

Desgleichen erlaube ich mir, Herrn Privatdozenten Dr. J. Plöchl für das liebenswürdige Entgegenkommen verbindlichst zu danken.

Einleitung.

W. v. Miller und J. Plöchl haben das Verdienst, die sogenannten Schiff'schen Basen (Condensationsprodukte zwischen Aldehyden und primären, aromatischen Basen, welche die Gruppe $=C=N-$ enthalten) genauer untersucht und besonders auf ihre Anlagerungsfähigkeit für Blausäure[1]) näher geprüft zu haben. Nachdem die Condensationsprodukte des Anilins mit Aldehyden näher untersucht worden waren, gingen diese beiden Forscher auch dazu über, andere aromatische, primäre Basen, wie die Toluidine, Xylidine, Naphtylamine u. s. w. in ihrem Verhalten zu den Aldehyden zu studieren.

Diese Basen bilden wie das Anilin mit den Aldehyden Condensationsprodukte mit doppelter Kohlenstoff-Stickstoffbindung. Auch sie lagern unter gleichen Verhältnissen Blausäure an und die entstehenden Nitrile lassen sich leicht zu Amiden und Säuren verseifen.

Die bei Einwirkung von *p*-Toluidin auf Acet- und Propylaldehyd sich bildenden Schiff'schen Basen sind ölig. Sie polymerisieren sich leicht, indem zwei Moleküle der einfachen (tertiären) Basis mit einander in Reaction treten. Hiebei erhält man eine neue Basis von sekundärem Charakter. Die Imidgruppe ist nachweisbar durch Herstellung der Nitrosoverbindung und des Benzoylproduktes.

Mir wurde die Aufgabe zu Teil, die Einwirkungsprodukte des Propyl- und Acetaldehydes auf Paratoluidin zu studieren

[1]) B. B. 25 pg. 2020.

und aus den so zu gewinnenden Anhydrobasen die Nitrile, Säureamide und Säuren darzustellen. Dabei sollte aber die Reaction nicht nur in der bisher üblichen Weise ohne Condensationsmittel, sondern auch unter Zusatz von Säuren versucht werden.

Schon in früheren Jahren wurden im hiesigen Laboratorium über die Einwirkung von Aldehyden auf primäre, aromatische Basen bei Gegenwart conzentrierter Salzsäure Versuche angestellt und hiebei Chinolinderivate erhalten. (Literaturangaben: O. Döbner und v. Miller: B. B. 16, pg. 2464. — v. Miller und seine Schüler: B. B. 18, pg. 3361. — v. Miller; B. B. 20, pg. 1908 etc.)

Anders wirkt aber die verdünnte Salzsäure und es ist, wie erwähnt, in vorliegender Arbeit die Einwirkung von Paratoluidin auf Acet- und Propylaldehyd bei Gegenwart verdünnter Salzsäure eingehender untersucht worden.

Ich erhielt bei der Einwirkung von Paratoluidin auf Aldehyde der aliphatischen Reihe bei Gegenwart verdünnter Salzsäure oder bei Verwendung von salzsaurem Paratoluidin Derivate, die durch Zusammentreten von zwei Aldehydmolekülen mit einem Molekül *p*-Toluidin unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden sind. Ueber die Constitution dieser Klasse von Verbindungen lässt sich mit voller Gewissheit noch nichts sagen.

Sicher steht, dass die Basen sekundär sind, da sie Nitroso-, Acetyl- und Benzoylprodukte geben; sie lassen sich leicht chinaldinisieren, sie nehmen Brom auf; gegen Blausäure verhalten sie sich indifferent.

Die empirische Formel des Condensationsproduktes von *p*-Toluidin und Propylaldehyd ist: $C_{13} H_{19} NO$. Diese Körper sind ausgezeichnet durch Krystallisationsfähigkeit und grosse Beständigkeit.

Experimenteller Teil.

I. Teil.

A. Einwirkung von Propylaldehyd auf Paratoluidin bei Abwesenheit von Säuren.

Wird der Aldehyd mit *p*-Toluidin in wässriger, alkoholischer oder ätherischer Lösung zusammengebracht, so vereinigen sie sich unter Austritt eines Moleküls Wasser zu einer öligen, tertiären Schiff'schen Basis, die Blausäure anlagert. Beim Stehen in der Kälte ist nach einigen Tagen das Oel zu einem Krystallkuchen erstarrt. Untersucht man diese Kryställchen näher, so findet man, dass sie die Fähigkeit, Blausäure anzulagern, nicht mehr besitzen; sie zeigen die Reaktionen sekundärer Basen. Durch die Analyse wurde gefunden, dass dieser Körper dieselbe prozentische Zusammensetzung hat, wie die tertiäre Basis; durch die Molekulargewichtsbestimmung wurde festgestellt, dass ihm die doppelte Molekulargrösse der einfachen Basis zukömmt.

Am bequemsten wurde zur Herstellung dieser sekundären Basis folgendermassen verfahren:

24 g gewöhnliches *p*-Toluidin wurden in der $1^1/_2$ fachen Menge 96% Alkohols gelöst und hiezu unter Kühlung etwas mehr als die berechnete Menge Aldehyd (14 g) langsam aus einem Tropftrichter zutropfen gelassen. Die anfänglich ganz klare Flüssigkeit trübte sich innerhalb einer Stunde durch

Ausscheidung kleiner Öltropfchen. Nach und nach setzte sich am Boden ein schweres, gelbes Öl ab. Man entfernt die überstehende Lauge, deckt etwas frischen Alkohol darüber und stellt in die Kälte. Nach wenigen Tagen bilden sich weisse, zu Wärzchen vereinigte Nädelchen.

Aus der abgegossenen Lauge hinterbleibt beim Verdunsten ein Öl, das beim Stehen *p*-Toluidin abscheidet. Nachdem das Öl erstarrt ist, wird es rasch auf einem durch Schnee gekühlten Trichter abgesaugt und die Krystallmasse aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert und auf Thontellern getrocknet. Schmelzpunkt 108°.

Aus Ligroïn krystallisiert der Körper in langen, zu Garben vereinigten Nadeln. Er ist leicht löslich in Benzol, Aether, absolutem Alkohol, Chloroform; schwer löslich in kaltem, verdünntem Alkohol; unlöslich in Wasser.

Es kann auch folgender Weg zur Herstellung der Basis eingeschlagen werden:

Zu einer bei ca. 90° gesättigten, wässrigen Lösung von *p*-Toluidin lässt man die doppelte Menge des berechneten Aldehydes, verdünnt mit der dreifachen Menge Wassers, unter stetem Umschütteln zutropfen.

Hiebei bildet sich gleich eine Emulsion und es scheidet sich ein Öl ab. Nun wird die Temperatur solange auf 90° gehalten, bis das zuerst oben schwimmende Öl sich am Boden des Gefässes als zähe Masse absetzt. Man unterbricht die Erwärmung und lässt solange stehen, bis die in der Flüssigkeit suspendierten feinen Öltröpfchen sich als ein weisser Schlamm abgesetzt haben. Die überstehende klare Flüssigkeit giesst man ab, löst das zurückbleibende Öl in möglichst wenig warmem Alkohol und stellt in die Kälte.

Nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle aus, welche denselben Schmelzpunkt zeigen, wie die nach der ersten Methode hergestellte Basis.

Bei den Condensationen von Aldehyden mit Anilin,

o-Toluidin, Xylidin etc. liefert diese Methode vorzügliche Resultate.

Analysen der Substanz.

I. 0,1490 g Substanz liefern bei 18° C. und 724 mm Druck 12,5 ccm Stickstoff.

II. 0,1810 g Substanz geben 0,5360 g CO_2 (= 0,1461 g C) und 0,1486 g H_2O (= 0,0165 g H).

	Berechnet:	Gefunden:	
C	81,63 %	I. —	II. 81,33 %
H	8,85 %	—	9,12 %
N	9,52 %	9,69 %	—

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult.

Dieselbe wurde in benzolischer Lösung nach der Methode der Gefrierpunkterniedrigung mit Hilfe des Beckmann'schen Apparates ausgeführt:

	Benzol	Substanz		
	35,25 g	0,3106 g	0,5132 g	0,7222 g
Gefrierpunkt	0,870°	0,706°	0,600°	0,475°
	0,878°	0,705°	0,601°	0,480°
	0,874°	0,705°	0,600°	0,475°
Mittel	0,874°	0,705°	0,600°	0,475°
Erniedrigung		0,169°	0,274°	0,396°
Gefundenes Molekulargewicht		274	278	269

Das Molekulargewicht der tertiären Basis beträgt 147. Die gefundenen Zahlen nähern sich dem doppelten Molekulargewicht 294.

Die Basis löst sich leicht in Salzsäure und wird durch Ammoniak wieder ausgefällt. Setzt man zur salzsauren Lö-

sung ein Körnchen Natriumnitrit, so bildet sich ein gelber, mikrokrystallinischer Niederschlag, eine Nitrosoverbindung.

Da eine sekundäre Basis vorliegt, so wurde versucht, dieselbe zu acetylieren und zu benzoylieren.

Die Versuche, ein krystallisierbares Acetylprodukt zu erhalten, gelangen nicht, wohl aber bekommt man ein schönes Benzoylprodukt.

Benzoylierung der Basis.

Das Benzoylderivat wurde hergestellt nach der Methode von Schotten-Baumann:

3 gr der sekundären Propylidenbasis wurden in 40 g Benzol gelöst, mit 100 g 10% Natronlauge versetzt und fest geschüttelt. Hiezu wurden 8 g Benzoylchlorid in längeren Zwischenräumen gegeben, so dass innerhalb ein und einhalb Stunden alles zugesetzt war. Es wurde während dieser Operation kontinuirlich geschüttelt und von Zeit zu Zeit mit kaltem Wasser gekühlt. Die benzolische Lösung wurde in einer Scheidebürette von der Lauge getrennt, mit sehr verdünnter Salzsäure und hierauf mit Wasser tüchtig gewaschen, und dann das Benzol verdunsten gelassen. Es werden grosse, wasserhelle Krystalle erhalten, die beim Liegen an der Luft bald verwittern; es ist sehr wahrscheinlich, dass die ausgebildeten Krystalle Krystall-Benzol enthalten, das sie, der Luft ausgesetzt, leicht verlieren.

Um ein zur Analyse gehöriges Präparat zu bekommen, wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert und auf diese Art kleine, monokline Täfelchen vom Schmelzpunkt 143° erhalten, die in Aether, Alkohol, Benzol und Ligroïn löslich sind.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz, der Analyse unterworfen, ergab folgende Zahlenwerte:

I. 0,2060 g Substanz ergeben bei 17° C und 719 mm Druck 12,8 ccm Stickstoff.

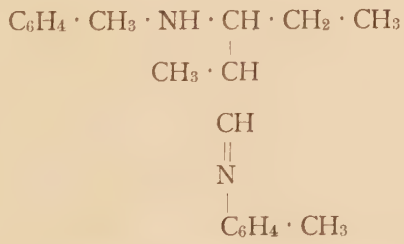
II. 0,1396 g Substanz geben 0,4162 g CO_2 (= 0,1135 g C) und 0,1018 g H_2O (= 0,0112 g H).

	Berechnet:	Gefunden:	
C	81,41 %	I. —	II. 81,30 %
H	7,54 %	—	8,02 %
N	7,03 %	6,81 %	—
O	4,02 %	—	—

Wird die Basis längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt, so tritt Chinaldinisierung ein. Es entsteht α-Aethyl-β-Methyl-*p*-Toluchinolin, welches weiter unten näher charakterisiert wird und das als solches, sowohl durch seinen Siedepunkt (287°), als auch durch den Schmelzpunkt seines Pikrates (177°) erkannt worden war.

Aus vorstehenden Eigenschaften, sowie daraus, dass die einfachen Schiff'schen Basen ihrem chemischen Verhalten nach viel Ähnlichkeit mit den Aldehyden zeigen, ist man berechtigt, die Condensation von zwei Molekülen der einfachen Basis sich so vorzustellen, wie die Aldolbildung aus zwei Molekülen Aldehyd.

Demnach dürfte diesem Körper folgende Konstitution zukommen:



Trotz der doppelten Kohlenstoff-Stickstoffgruppe lagert der Körper, wie die Versuche zeigten, keine Blausäure mehr an. Es ist demnach offenbar das Stickstoffatom in der Kohlenstoff-Stickstoffgruppe asymetrisch geworden[1]).

[1]) B. B. 27 pg. 1296 und
B. B. 25 pg. 2020.

Darstellung der tertiären Schiff'schen Basis aus Paratoluidin und Propylaldehyd, Blausäureanlagerung und Verseifung.

Nitril der α-Para-Toluidobuttersäure.

Eingangs dieser Abhandlung ist erwähnt worden, dass beim Zusammenbringen von Propylaldehyd und Paratoluidin in alkoholischer oder besser ätherischer Lösung zunächst ein Oel entsteht, das beim Stehen in einen festen Körper übergeht, der eine sekundäre Basis ist. Das Oel selbst ist nun die einfache tertiäre Basis, die leicht Blausäure anlagert und so das Nitril der α-Paratoluidobuttersäure bildet.

1. Das Nitril kann also direkt hergestellt werden durch Einwirkung konzentrierter Blausäure auf die gebildete tertiäre Basis.

Zu diesem Zwecke wird zur ätherischen Lösung des *p*-Toluidin unter Kühlung die molekulare Menge Aldehyd zugegeben und dann das Doppelte der berechneten Menge Blausäure.

Hiebei finden folgende Umsetzungen statt:

$$\begin{array}{r} C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot N \mid H_2 \\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \mid O \\ \hline C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot N = CH \cdot CH_2 \cdot CH_3 + H_2O \end{array}$$

Propyliden *p*-toluidin

$$\begin{array}{r} C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot N = CH \cdot CH_2 \cdot CH_3 + HCN \\ \hline C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot N - CH \cdot CH_2 \cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \quad\;\; | \\ \qquad\qquad\quad H \quad\; CN \end{array}$$

α-Paratoluidobuttersäurenitril.

2. Ein schon in früheren Arbeiten erwähnter, recht bequemer Weg, um zum Nitril zu gelangen, ist folgender:

Zur ätherischen Lösung des *p*-Toluidins wird zuerst Blausäure zugegeben und hierauf unter Kühlung der Aldehyd.

Nach zweistündigem Stehen wurden der Aether und die

überschüssige Blausäure abdunsten gelassen. Es hinterblieb das Nitril, als ein dicker Krystallkuchen, in quantitativer Ausbeute. Aus warmem Alkohol umkrystallisiert, wurden gut ausgebildete, monokline Krystalle vom Schmelzpunkt 53°—54° erhalten, welche in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und kochendem Ligroïn löslich sind.

Analysen:

I. 0,1102 g Substanz ergaben bei 19° C und 721 mm Druck 16 ccm Stickstoff.

II. 0,1380 g Substanz gaben 0,3818 g CO_2 (= 0,10413 g C) und 0,0996 g H_2O (= 0,01107 g H).

	Berechnet:	Gefunden:	
C	75,86 %	I. —	II. 75,46 %
H	8,04 %		8,02 %
N	16,09 %	15,89 %	

Es lag demnach das α-Paratoluidobuttersäurenitril vor.

Amid der α-Paratoluidobuttersäure.

1. Verseifung mittels konzentrierter Schwefelsäure nach Tiemann[1]).

Man trägt das fein gepulverte Nitril unter Kühlung allmählig in die 12 fache Menge konzentrierter Schwefelsäure ein und lässt 24 Stunden stehen. Die Lösung war klar und kaum gefärbt. Da eine kleine Probe in Wasser gegossen keine Trübung mehr zeigte, so war die Amidbildung schon vollständig vor sich gegangen. Es wurde die Lösung unter Kühlung in die 10-fache Menge Wasser eingegossen und mit Ammoniak neutralisiert. Ein Ueberschuss des Neutralisationsmittels schadet nichts, da das Amid darin unlöslich ist. Die in weissen Blättchen ausfallende Masse wurde nach dem Absaugen aus verdünntem Alkohol (30 %) umkrystallisiert. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung erhält man das Amid in schimmernden Blättchen vom Schmelzpunkt 140°. Es ist in

[1]) B. B. 15, pg. 2030.

kochendem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und auch in der Wärme in Benzol löslich.

2. Eine andere Methode ist folgende:

Das Nitril wurde nach und nach in die 10fache Menge konzentrierter Salzsäure eingetragen. Es scheidet sich fast momentan salzsaures Nitril aus. Innerhalb zweier Tage, bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, löste sich alles zu einer klaren Flüssigkeit auf, die in Wasser gegossen und mit Ammoniak neutralisiert wurde. Der ausfallende Körper zeigte nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol ebenfalls den Schmelzpunkt 140°.

Analysen:

I. 0,1860 g Substanz gaben bei 22° C und 727 mm Druck 24,2 ccm Stickstoff.

II. 0,1572 g Substanz geben 0,3972 g CO_2 (= 0,1083 g C) und 0,1208 g H_2O (= 0,0134 g H).

	Berechnet:		Gefunden:	
C	68,75 %	I.	—	II. 68,95 %
H	8,35 %		—	8,52 %
N	14,58 %		14,22 %	—
O	8,32 %		—	—

Es liegt demnach das Amid der α-Paratoluidobuttersäure vor, das aus dem Nitril durch Aufnahme eines Moleküls Wasser entstanden ist.

$$C_6H_4 \cdot CH_3N - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH}} \cdot \underset{\displaystyle CONH_2}{\underset{|}{CH_2}} \cdot CH_3.$$

α-Para-Toluidobuttersäure.

Die Verseifung des Amids zur Säure ging durch Salzsäure nur unvollständig vor sich; es wurde daher folgendermassen verfahren:

Auf ein Teil Amid nahm ich die sechsfache Menge festen Aetzkalis und löste in der gleichen Menge Wasser, erhitzte

fast bis zum Kochen und trug allmahlig unter Umruhren das Amid ein, wobei sich stark Ammoniak entwickelte. Es wurde dann gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr nachweisen liess.

Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, neutralisiert mit Essigsäure und kocht auf; die Säure löst sich in der Hitze und man kann durch Filtrieren von der ausgeschiedenen Thonerde trennen.

Das Filtrat wird ziemlich weit eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich die Säure aus, welche man aus 60% Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 160°. Löslich in Alkohol, Aether, heissem Benzol und kochendem Wasser.

Analysen:

I. 0,1798 g Substanz ergeben bei 22° C und 726 mm Druck 12 ccm Stickstoff.

II. 0,1378 g Substanz geben 0,3450 g CO_2 (= 0,1035 g C) und 0,1030 g H_2O (= 0,0114 g H).

	Berechnet:	Gefunden:	
C	68,39%	I. —	II. 68,29%
H	7,78%	—	8,30%
N	7,24%	7,25%	—
O	16,59%	—	—

Es liegt also die α-Paratoluidobuttersäure vor von der Zusammensetzung:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(N(H) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot COOH$$

Diese Säure wurde schon von C. A. Bischoff und N. Mintz[1] auf andere Weise erhalten.

Diese Forscher stellten sich α-p-Toluidonormalbuttersäureester her, indem sie 5 Teile p-Toluidin und 4 Teile

[1]) B. B. 25 pg. 2320.

α-Bromnormalbuttersäureester im Oelbade 2 Stunden auf 105° erhitzten. Der gebildete Ester wurde durch wässriges Kali im Dampfstrome verseift und die Säure mit verdünnter Salzsäure gefällt. Der Schmelzpunkt der aus Aether umkrystallisierten Säure ist zu 153°—156° angegeben, während ich 160° fand. (Krystallisationsmittel: Alkohol).

Was Bischoff und Mintz betreffs der Salze angeben, kann ich vollkommen bestätigen.

B. Einwirkung von Propylaldehyd auf Paratoluidin bei Gegenwart von Salzsäure.

Lässt man auf *p*-Toluidin bei Gegenwart konzentrierter Salzsäure Propylaldehyd einwirken, so bildet sich ein Chinolinderivat [1]).

Anders verläuft die Reaction, wenn man die konzentrierte Salzsäure vermeidet und in folgender Weise arbeitet:

Es wurde das salzsaure Salz des *p*-Toluidin hergestellt, in Wasser gelöst und hiezu der Aldehyd in molekularen Mengen tropfenweise zugegeben und anhaltend geschüttelt. Nach längerem Stehen wurde mit Ammoniakflüssigkeit fraktioniert gefällt. Die ersten Fällungen waren harzig, die letzten lieferten unverändertes *p*-Toluidin, nur die mittlere gab eine geringe Menge eines Körpers vom Schmelzpunkt 131°.

Verfährt man nach der beschriebenen Art, so ist die Ausbeute immer minimal. Eine viel bedeutendere, wenn auch nicht quantitative Menge von diesem Körper erhält man, wenn neben dem salzsauren *p*-Toluidin noch freie Salzsäure zugefügt wird.

Ich verfuhr nach mannigfachen Versuchen auf folgende Art:

---

[1]) K. Harz, B. B. 18 pg. 3384.

15 g *p*-Toludin wurden in 60 g 16 %iger Salzsäure gelöst, mit der 20-fachen Menge Wasser (300 g) verdünnt und hiezu etwas mehr als die doppelte Menge des zur Bildung der tertiären Schiff'schen Basis nötigen Aldehydes (18 g) unter Umschütteln zugesetzt.

Diese Lösung wurde einige Stunden fest geschüttelt und dann in einen kühlen, vor Licht geschützten Raum gebracht. Man lässt solange unter öfterem Umschütteln stehen, bis die trübe Flüssigkeit klar geworden, d. h. bis aller Aldehyd in Lösung gegangen ist. Dies dauert gewöhnlich sechs bis acht Tage. Die Lösung hat dann eine helle, grüngelbe Färbung angenommen. Man fällt nun mit wenig verdünnter Natronlauge zuerst geringe Mengen Harz aus und versetzt die filtrierte Flüssigkeit zur vollständigen Fällung mit überschüssiger Natronlauge. Es scheidet sich ein Oel aus, welches man vom Wasser trennt.

Dasselbe wird mit wenig Aether angerührt, wobei sich die Schmiere löst und ein fester, krystallinischer Körper zurückbleibt. Da Derselbe in Aether auch löslich ist, so wird zur vollständigen Fällung Ligroïn zugesetzt. Man saugt ab und stellt das Filtrat unter einen gut ziehenden Abzug. In dem Masse, als der Aether rascher verdunstet als das Ligroïn, fällt noch eine grössere Menge der Substanz aus, die abgesaugt und deren Filtrat nach Zusatz von Ligroïn wieder unter den Abzug gestellt wird u. s. f., bis zuletzt eine dicke, hellgelbe Schmiere übrig bleibt, welche jedenfalls noch viel von dem Körper enthält, der aber leider daraus nicht mehr zu gewinnen ist.

Die Substanz wird aus heissem Ligroïn vom Siedepunkt 105° umkrystallisiert. Bei genauem Arbeiten erhält man auf diese Weise aus 15 g *p*-Toluidin 7—8 g von diesem Körper. Der Schmelzpunkt liegt bei 130—131°. Die Basis ist löslich in heissem Ligroïn, Benzol, Aether, Alkohol und Chloroform. Aus Aether krystallisiert dieser Körper in langen Nadeln; aus Ligroïn in parallelopipedischen, schön weissen Blättchen.

Mit Natriumnitrit entsteht in salzsaurer Lösung eine Nitrosoreaktion, es liegt also eine sekundäre Basis vor. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen.

Beim Verbrennen im geschlossenen Rohre, zum Zwecke der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, war das entstehende Wasser immer sauer. Ich verbrannte daher in einem beiderseits offenen, langen Rohre im Sauerstoffstrome und bedeckte das die Substanz enthaltende Schiffchen mit fein gepulvertem Kupferoxyd. Hiebei ging die Verbrennung ganz glatt vor sich.

I. 0,1572 g Substanz ergaben bei 19° C und 725 mm Druck 10,2 ccm Stickstoff.

II. 0,1908 g Substanz gaben 0,5318 g CO_2 (= 0,14503 g C) und 0,1636 g H_2O (= 0,01818 g H).

Nach diesen Zahlen müssen zwei Aldehyd- und ein Toluidinmolekül mit einander unter Austritt eines Moleküls Wasser in Reaktion getreten sein.

Auf diese Formel berechnet ergibt sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet:	Gefunden:	
C	76,09 %	I. —	II. 76,00 %
H	9,27 %	—	9,53 %
N	6,85 %	7,15 %	—
O	7,79 %	—	—

Um Aufschluss zu erhalten über die Molekulargrösse dieses Körpers wurde nach der kryoskopischen Methode eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt.

	Benzol	Substanz	
	30,47 g	0,0867 g	0,3937 g
Gefrierpunkt	0,873 °	0,798 °	0,640 °
	0,880 °	0,796 °	0,640 °
	0,875 °	0,798 °	0,642 °
Mittel	0,876 °	0,797 °	0,641 °
Erniedrigung		0,079 °	0,232 °
Gefundenes Molekulargewicht		190	214

Da der Körper in kaltem Benzol schwer löslich ist, so wurde mit einer neuen Menge Benzol noch eine Bestimmung ausgeführt:

Benzol: 25,50 g	Substanz: 0,1870 g
0,870 °	0,691 °
0,870 °	0,695 °
0,867 °	0,688 °
0,869 °	0,691 °
	0,178 °
	217

Die gefundenen Zahlen nähern sich dem einfachen Molekulargewicht 205 ($C_{13}H_{19}NO$).

Die Reaktion war also folgende:

$$C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2 + 2\,CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO = \mathbf{C_{13}H_{19}NO} + H_2O.$$

Löst man etwas $AgNO_3$ gerade in Ammoniak und kocht damit ein Körnchen der Basis längere Zeit, so scheidet sich ein Silberspiegel ab.

Die Substanz lässt sich leicht acetylieren, benzoylieren und chinaldinisieren.

Versuche, einen Einblick in die Konstitution der Basis durch Oxydation zu gewinnen, blieben erfolglos. Es ist wahrscheinlich, dass das zweite Aldehydmolekül nicht in den Kern eingetreten ist, da sonst bei der Oxydation Methylpropionylamidobenzoesäure entstehen müsste, die leicht zu isolieren wäre, sondern, dass es mit dem ersten an das Stickstoffatom gebundenen Aldehydrest in Reaktion getreten ist.

Acetylierung der Basis.

Es lässt sich ein schön krystallisierendes Acetylprodukt gewinnen. $1\,^1/_2$ g der Substanz wurden in einem trocknen Kölbchen mit 5 g Essigsäureanhydrid übergossen und ruhig stehen gelassen; innerhalb einer Stunde war der grösste Teil gelöst, indem zugleich die Ausscheidung eines neuen Produktes begann. Es wurde stehen gelassen, bis wieder alles fest geworden war, dann die ganze Masse mit etwas Aether in ein Schälchen gegossen und Aether und Essigsäureanhydrid abrauchen gelassen. Der Rückstand wurde mehrmals aus heissem Benzol umkrystallisiert; man erhält so monokline Prismen vom Schmelzpunkt 137°.

Analysen:

I. 0,2870 g Substanz ergaben bei 18 % C und 718 mm Druck 16,0 ccm Stickstoff.

II. 0,1956 g Substanz gaben 0,5230 g CO_2 (= 0,1426 g C) und 0,1576 g H_2O (= 0,0175 g H).

	Berechnet:	Gefunden:	
C	72,83 %	I. —	II. 72,90 %
H	8,50 %	—	8,94 %
N	5,67 %	6,03 %	—
O	13,00 %	—	—

Es liegt also ein Acetylprodukt vor von der Zusammensetzung:

$C_{15}H_{21}NO_2$.

Benzoylierung der Basis.

Dieselbe wurde nach der Methode von Schotten-Baumann ausgeführt. Das Benzoylprodukt scheidet sich zum grossen Teil während der Operation der Darstellung aus, weil es in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwer löslich ist. Es wird abfiltriert und das Filtrat nach Entfernung der Natronlösung und nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser verdunsten gelassen, wobei der noch gelöste Teil des Produktes gewonnen wird. Man bekommt dasselbe aus Alkohol in regulären, sechseckigen Tafeln vom Schmelzpunkt 170°. Löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Benzol und Aether, unlöslich in Ligroïn.

Analysen:

I. 0,2470 g Substanz ergaben bei 22° C und 723 mm Druck 11,6 ccm Stickstoff.

II. 0,2117 g Substanz gaben 0,6088 g CO_2 (= 0,16513 g C) und 0,1507 g H_2O (= 0,0167 g H).

	Berechnet:	Gefunden:	
C	77,67 %	I. —	II. 78,00 %
H	7,44 %	—	7,88 %
N	4,60 %	4,97 %	—
O	13,39 %	—	—

Chinaldinisierung der Basis.

Wird die Basis mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, so chinaldinisiert sie, indem ein Molekül Wasser und Wasserstoff austritt, aber im Gegensatz zu den Eckstein'schen[1]) und Sender'schen[2]) Basen ohne Abspaltung von Toluidin. Die

[1]) Inaug. Diss. Basel 1893.

[2]) Inaug. Diss. Bern 1893.

Chinaldinisierung wurde quantitativ vorgenommen, um zu ermitteln, wie viel an Chinolinderivat gewonnen wird.

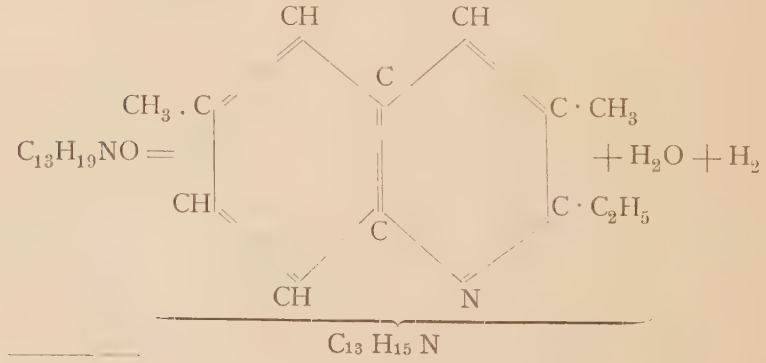
Zu diesem Zwecke wurden 6 g Basis mit 18 g konzentrierter Salzsäure drei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Das salzsaure Gemisch wurde durch Natronlauge zersetzt, mit Wasserdampf destilliert, wobei sich das Chinolinderivat als schwer flüchtig erwies, und das Destillat mit Aether aufgenommen. Die vom Wasser getrennte ätherische Lösung wurde mit Kaliumkarbonat getrocknet, hierauf der Aether abgedunstet und aus einem kleinen Fraktionierkölbchen das Chinolinderivat destilliert.

Dasselbe siedet bei 285—287°. Es musste das von K. Harz[2]) durch Einwirkung von Propylaldehyd auf *p*-Toluidin bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure erhaltene α-Aethyl-β-Methyl-*p*-Toluchinolin sein. Dasselbe siedet bei 287°. Das Pikrat schmilzt bei 177°. Zur Kontrolle stellte ich das Pikrat dar, indem ich nach der Vorschrift Harz's die verdünnte Lösung des Chlorhydrats der Chinolinbasis mit verdünnter, wässriger Pikrinsäure versetzte.

Das gelb ausfallende Salz färbte sich bald orangerot und zeigte den Schmelzpunkt 176° (177°).

Ich erhielt von diesem Chinolinderivat 4,95 g, was 82,5% entspricht. Theoretisch sollte man aus 100 Teilen der Propylbasis 90,24 Teile Chinolinderivat erhalten.

Die Chinaldinisierung geht folgendermassen vor sich:



[1]) B. B. 18 pg. 3384.

Einwirkung von Brom auf die Basis.

Lässt man zur ätherischen Lösung der Basis langsam und unter Kühlung ätherische Bromlösung fliessen, so scheidet sich ein gelber, amorpher Körper aus, dessen Filtrat beim Verdunsten noch eine weitere Menge von dieser Substanz abscheidet. Dieselbe kann nicht krystallisiert erhalten werden.

Das gelbe Bromprodukt schmilzt bei 150° unter Zersetzung; es riecht nach Brom und gibt keine Nitrosoreaktion mehr.

Es wurden, obwohl die Substanz nicht zu reinigen war, zwei Brombestimmungen durch Glühen der Substanz mit Aetzkalk vorgenommen

I. 0,1314 g Substanz lieferten 0,1596 g Ag Br = **51,70 % Br.**

II. 0,1514 g Substanz lieferten 0,1820 g Silberbromid = **51,08 % Br.**

Es sind annähernd nach der Analyse drei Atome Brom eingetreten.

Verhalten beim Schmelzen.

Wird die Basis drei Stunden im Schwefelsäurebad in einem Proberöhrchen wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so beschlägt sich das Röhrchen im Innern mit Wassertröpfchen, der Körper wird braun und erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte; es tritt Harzbildung und Chinaldinisierung ein.

II. Teil.

A. Einwirkung von Acetaldehyd auf Paratoluidin ohne Condensationsmittel.

Lässt man auf *p*-Toluidin in irgend welchem Lösungsmittel Acetaldehyd einwirken, so bleibt nach Verdunsten desselben ein Oel zurück, aus welchem auch bei monatelangem Stehen in strengster Kälte nichts krystallisiert. In dem Oel ist aber dennoch ein fester Körper enthalten. Zu seiner Gewinnung verfährt man am besten folgendermassen:

Zu einer gewissen Menge *p*-Toluidin, gewöhlich 20 g, setzt man die zehnfache Wassermenge, schüttelt und gibt die molekulare Menge Aldehyd (8 g) auf einmal zu. Es bildet sich sogleich ein Oel. Man schüttelt so lange, bis sich dasselbe als ein fester, zäher Syrup an den Wandungen des Gefässes ansetzt. Die klare, darüberstehende Flüssigkeit wird abgegossen, die zurückbleibende Masse mit wenig Benzol fest geschüttelt und so die Schmiere in Lösung gebracht. Es hinterblieb ein schneeweisser, in langen, seidenglänzenden Nädelchen krystallisierender Körper. Derselbe wird aus heissem Benzol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 116°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn, In trockenem Zustande gerieben, wird der Körper stark elektrisch.

Analysen:

I. 0,1492 g Substanz ergaben bei 19° C und 725 mm Druck 13,4 ccm Stickstoff.

II. 0,1734 g Substanz gaben 0,5180 g CO_2 (= 0,14126 g C) und 0,1382 g H_2O (= 0,01535 g H).

	Berechnet:	Gefunden:	
C	81,20 %	I. —	II. 81,47 %
H	8,37 %	—	8,79 %
N	10,53 %	10,33 %	—

Der Körper gibt die Reaktion sekundärer Basen und lagert keine Blausäure an. Um seine Molekulargrösse zu bestimmen, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode vorgenommen. Das Molekulargewicht der einfachen Schiff'schen Basis ist 133; die gefundenen Zahlen entsprechen demnach dem doppelten Molekulargewicht 266.

	Benzol	Substanz		
	24,92 g	0,1860 g	0,3623 g	0,6304 g
Gefrierpunkt	2,735°	2,603°	2,475°	2,352°
	2,735°	2,599°	2,482°	2,350°
	2,741°	2,597°	2,480°	2,352°
Mittel	2,737°	2,600°	2,479°	2,351°
Erniedrigung		0,137°	0,258°	0,386°
Gefundene Molekulargrösse		286	291	274

Es hat also hier derselbe Vorgang stattgehabt, wie bei der analogen Propylidenbasis. Es entspricht diese Aethylidenbasis jedoch nicht der von Eckstein[1]) aus Acetaldehyd und Anilin hergestellten, sondern ihr Verhalten, sowie ihr Schmelzpunkt weisen auf die Aehnlichkeit mit der Eibner'schen Basis[2]) hin, welche mit der Eckstein'schen stereoisomer ist. Trotz sorgfältigen Suchens wollte es mir hier beim *p*-Toluidin nicht gelingen, die zugehörige Raumisomere zu

[1]) Inaug. Diss. Basel 1893.

[2]) B. B. 27 pg. 1299.

finden. Ebensowenig liess sich auch die erhaltene Base durch die gewöhnlichen Mittel in eine Isomere überführen. Bei Verwendung schwefelsauren *p*-Toluidins tritt überhaupt keine Reaktion ein; die Anwendung von salzsaurem *p*-Toluidin führt zu einer neuen Klasse isomerer Basen.

Als ich die Basis zu benzoylieren versuchte, erhielt ich als Reaktionsprodukt Benztoluidid. Die Acetylierung liefert wohl ein Resultat, aber man erhält nur ein amorphes Acetylprodukt.

Die Chinaldinisierung liefert α-Methyl-*p*-Toluchinolin, welches als solches charakterisiert werden konnte, und auf welches bei späterer Gelegenheit noch zurückzukommen ist.

Darstellung der tertiären Schiff'schen Basis aus Paratoluidin und Acetaldehyd, Blausäureanlagerung und Verseifung.

Sowohl Nitril, als Amid und Säure wurden schon von F. Tiemann und K. Stephan[1]) hergestellt. Das Nitril haben sie gewonnen durch Einwirkung von *p*-Toluidin auf das Cyanhydrin des Aldehydes.

Ich stellte es nach den beim α-*p*-Toluidobuttersäurenitril besprochenen Methoden her. In allen Fällen erhielt ich einen festen Körper, der aus Alkohol umkrystallisiert, den von Tiemann angegebenen Schmelzpunkt 81° besitzt, sowie in seinen sonstigen Eigenschaften mit den von diesen Forschern angegebenen übereinstimmt. Es lag also das Nitril der α-*p*-Toluidopropionsäure vor.

Die Verseifung führte ich wie angegeben mit konzentrierter Schwefelsäure aus und erhielt beim Neutralisieren mit Ammoniak das Amid. Aus verdünntem Alkohol umkrystalli-

[1]) B. B. 15, pg. 2034.

siert, ergab es den angegebenen Schmelzpunkt 143°, auch die übrigen Eigenschaften stimmten überein.

Die Verseifung zur Säure wurde mit verdünnter Salzsäure bewerkstelligt; durch vorsichtiges Neutralisieren mit Ammoniak wurde die Säure abgeschieden und zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Hier fand ich jedoch den Schmelzpunkt bei 164° und nicht wie angegeben bei 152°.

Analysen:

I. 0,1610 g Substanz ergaben bei 22° C und 727 mm Druck 12 ccm Stickstoff.

II. 0,1396 g Substanz gaben 0,3349 g CO_2 (= 0,09133 g C) und 0,0963 g H_2O (= 0,0107 g H).

	Berechnet	Gefunden:	
C	67,03 %	I. —	I. 66,91 %
H	7,26 %		7,84 %
N	7,82 %	8,12 %	—
O	17,89 %	—	—

Es lag demnach die α-p-Toluidopropionsäure vor von der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH \cdot COOH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad H \end{array}$$

Die übrigen von Tiemann und Stephan angegebenen Eigenschaften betreffs der Säure kann ich bestätigen.

B. Einwirkung von Acetaldehyd auf Paratoluidin bei Gegenwart von Salzsäure.

Auch hier wurde zuerst mit salzsaurem *p*-Toluidin gearbeitet. Zur 10% igen wassrigen Lösung desselben wurde der Aldehyd in molekularen Mengen zutropfen gelassen. Beim Stehen schied sich Harz ab, welches abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde mit etwas Ammoniak versetzt, es fiel zuerst Harz aus und nach dem Filtrieren durch weiteren Ammoniakzusatz ein Oel, welches in der Kälte erstarrte.

Aus dieser Masse konnten zwei Körper erhalten werden. Beim Anrühren mit Aether löst sich die Schmiere und ein Teil der Krystalle, während ein anderer Theil darin unlöslich ist. Es wurde filtriert.

I. Verarbeitung des Rückstandes.

Der Rückstand wurde nach dem Auswaschen mit Aether mit wenig Alkohol umkrystallisiert. Man erhalt glänzende, rautenförmige, fast quadratische Tafelchen vom Schmelzpunkt 171° bis 172. Die Ausbeute ist sehr gering und kann der Körper auf eine nachher zu besprechende Art und Weise in grösserer Menge erhalten werden.

II. Verarbeitung des Filtrates.

Dasselbe wurde mit Ligroin versetzt, wodurch sogleich ein krystallinischer Niederschlag sich bildete. Es wird wie bei der Gewinnung der entsprechenden Propylbasis verfahren. Der aus Benzol Ligroin umkrystallisierte Körper hat den Schmelzpunkt 118°.

Auch hier kann die Ausbeute bedeutend erhöht werden durch Anwendung freier Salzsäure.

Condensation von Acetaldehyd und Paratoluidin bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure.

I. Herstellung der niederschmelzenden Basis.

15 g *p*-Toluidin wurden in 50 g 16%iger Salzsäure gelöst und mit der zwanzigfachen Menge Wasser versetzt, dann wurde die doppelte, molekulare Menge Aldehyd zutropfen gelassen und in die Kälte gestellt. Nach einer Viertelstunde war die Lösung gelb gefärbt und die Temperatur auf Handwärme gestiegen. Nach einer weiteren halben Stunde war die Reaktion vollständig beendet. Es wurde mit Natronlauge gefällt, das ausfallende Oel in die Kälte gestellt, wobei es rasch fest wird.

Manchmal fällt der Körper gleich fest aus. Nach dem Filtrieren wird durch Waschen mit wenig Aether das anhängende Harz grösstenteils entfernt.. Aus diesem Waschäther wird der eventuell in Lösung gegangene Körper durch Ligroïn wieder ausgefällt, das Harz bleibt in Lösung.

Die so gewonnene Substanz wird aus einem Gemisch von 2 Teilen Benzol und 1 Teil Ligroïn umkrystallisiert. Es resultiert der Körper vom Schmelzpunkt 118°.

Er scheidet sich aus der Lösung in schönen, langgestreckten, tafelförmigen Kryställchen aus. Löslich in Benzol, Alkohol, Aether, Chloroform und kochendem Ligroïn. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibt er als Oel zurück, das in der Kälte im Exsiccator erst nach längerer Zeit erstarrt. Die Substanz gibt die Reaktion sekundärer Basen.

Analysen.

I. 0,2030 g Substanz ergeben bei 17° C und 722 mm Druck 15,4 ccm Stickstoff.

II. 0,2008 g Substanz gaben 0,5477 g CO_2 (= 0,1493 g C) und 0,1642 g H_2O (= 0,0182 g H).

Diese Zahlen weisen darauf hin, dass ein Molekül Toluidin und zwei Moleküle Aldehyd sich unter Austritt eines Moleküls Wasser vereinigt haben.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	74,57 %	I. —	II. 74,39 %
H	8,47 %	—	9,06 %
N	7,91 %	8,01 %	—
O	9,05 %	—	—

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult.

	Benzol	Substanz		
	31,13 g	0,1176 g	0,3610 g	0,4773 g
Gefrierpunkt	0,870°	0,768°	0,550°	0,460°
	0,870°	0,762°	0,548°	0,450°
	0,878°	0,762°	0,548°	0,450°
Mittel . . .	0,873°	0,764°	0,549°	0,453°
Erniedrigung		0,109°	0,324°	0,420°
Gefundene Molekulargrösse		183	187	191

Berechnetes Molekulargewicht 177.

Benzoylierung der Basis.

Aus der benzolischen Lösung scheidet sich das Benzolprodukt, weil schwer löslich, zum Teil aus.

Es wird abgesaugt, die benzolische Lösung nach dem Waschen verdunsten lassen und das erhaltene Produkt aus Benzol-Ligroïn umkrystallisiert. Man erhält es in feinen, langen, seidenglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 147°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und kochendem Ligroïn.

Analysen.

I. 0,2240 g Substanz ergaben bei 21° C und 723 mm Druck 9,6 ccm Stickstoff.

II. 0,1960 g Substanz geben 0,4739 g CO_2 (= 0,12925 g C) und 0,1105 g H_2O (= 0,0122 g H).

	Berechnet:	Gefunden:	
C	76,87 %	I. —	II. 76,47 %
H	6,76 %	—	7,22 %
N	4,98 %	4,68 %	—
O	11,39 %	—	—

Die Acetylierung führte zu keinem krystallisierten Produkt.

Chinaldinisierung der Basis.

Dieselbe wurde quantitativ ausgeführt. 6 g Basis gaben 3,80 g an Chinolinderivat = 63,33 %.

Theoretisch sollen 88,7 % erhalten werden. Das gewonnene Chinolinderivat muss α-Methyl-p-Toluchinolin sein, das von Döbner und v. Miller[1]) aus p-Toluidin und Paraldehyd unter Vermittlung von konzentrierter Salzsäure zuerst dargestellt wurde.

In der That siedet es bei 264° bis 266° und hat Anisgeruch. Das Platinsalz bildet feine Nadeln, welche sich bei 208° zersetzen.

II. Herstellung der hochschmelzenden Basis.

Verfährt man wie bei der Herstellung der Basis vom Schmelzpunkt 118°, lässt aber die salzsaure Lösung statt einer Stunde längere Zeit stehen, so bildet sich die hochschmelzende Basis in grösseren Mengen. Nach dreitägigem Stehen wurde mit Natronlauge gefällt, abgesaugt und mit Aether der Niederschlag ausgekocht. Die ätherische Lösung wird auf die niederschmelzende Basis verarbeitet. Der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert, gab rhombische Blättchen

[1]) B. B. 16 pg. 2470.

vom Schmelzpunkt 172°. Beide Körper wurden in annähernd gleicher Menge gebildet.

Löslich in Alkohol, Aceton, in kochendem Toluol und Benzol. Unlöslich in Aether, Chloroform, Ligroïn und kaltem Benzol.

Analysen:

I. 0,1890 g Substanz ergaben bei 14° C und 722 mm Druck 13,9 ccm Stickstoff.

II. 0,2093 g Substanz gaben 0,5697 g CO_2 (= 0,1554 g C) und 0,1710 g H_2O (= 0,0190 g H).

Die prozentische Zusammensetzung ist demnach dieselbe wie bei der Basis vom Schmelzpunkt 118°.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	74,57 %	I. —	II. 74,25 %
H	8,47 %	—	9,08 %
N	7,91 %	8,21 %	—
O	9,05 %	—	—

Daraus folgt, dass diese zwei Körper isomer sind. Ueber die Molekulargrösse konnte die Molekulargewichtsbestimmung Gewissheit geben. Da der Körper in der Kälte in Benzol ganz unlöslich ist, so konnte die kryoskopische Methode der Molekulargewichtsbestimmung nicht verwendet werden. Es wurde daher mit Hilfe des Beckmann'schen Apparates in alkoholischer Lösung die Siedepunktserhöhung bestimmt, die ein gewisses Quantum der Substanz hervorbringt.

Gewicht des absoluten Alkohols: 18,66 g.

	Alkohol	Substanz:	
		0,2780 g	0,5168 g
Siedepunkt . .	0,208°	0,312°	0,398°
Siedepunktserhöhung . .		0,104°	0,190°
Gefundenes Molekulargewicht		168	171

Daraus ergibt sich, dass dieser Körper ebenfalls das einfache Molekulargewicht 177 besitzt. Zur Kontrolle wurde auch von dem andern Körper nach dieser Methode eine Molekulargewichtsbestimmung vorgenommen, welche die Uebereinstimmung bestätigte.

Beide Körper sind demnach isomer. Diese Isomerie bleibt auch noch in den Derivaten erhalten, denn die Basis vom Schmelzpunkt 172° liefert eine undere Benzoylverbindung, als jene vom Schmelzpunkt 118°.

Beide Körper lassen sich leicht ineinander überführen, wie unten gezeigt werden soll.

Benzoylierung der Basis.

Dieselbe, nach der gewöhnlichen Art durchgeführt, gibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine ölige Masse. Dieselbe wurde in wenig Aether gelöst und durch Ligroïn ein fester Körper ausgefällt und mehrmals aus Benzol umkrystallisiert.

Schmelzpunkt 176°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Die Benzoylverbindung krystallisiert in beiderseits zugespitzten Nädelchen. Nebenbei entsteht auch etwas Benzoylprodukt vom Schmelzpunkt 147°.

Analysen:

I. 0.1930 g Substanz gaben bei 21° C und 723 mm Druck 9 ccm Stickstoff.

II. 0,1410 g Substanz gaben 0,3950 g CO_2 (0,10773 g C) und 0,0936 g H_2O (= 0,0104 g H).

	Berechnet;	Gefunden:	
C	76,87 %	I. —	II. 76,57 %
H	6,76 %	—	7,26 %
N	4,96 %	5,08 %	—
O	11,39 %	—	—

Die Chinaldinisierung liefert ebenfalls α-Methyl-*p*-Toluchinolin.

Ueberführung des niederschmelzenden Isomeren in das hochschmelzende.

I. Ueberführung durch verdünnte Salzsäure.

1 g der Basis vom Schmelzpunkt 118° wurde mit 20 g 4 %iger Salzsäure stehen gelassen. Nach 24stündigem Stehen lieferte diese Probe beim Neutralisieren mit Natronlauge ausschliesslich hochschmelzende Basis. Daher erhält man auch die hochschmelzende Basis bei der Gewinnung in um so grösserer Menge, je länger man die salzsaure Lösung stehen lässt.

II. Ueberführung durch Ueberschmelzen.

Die Basis wurde in einem Proberöhrchen drei Stunden im Schwefelsäurebad wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Es ist Wasseraustritt zu bemerken. Beim Erkalten erhält man eine dicke, braun gefärbte Gallerte. Dieselbe wird in Aether gelöst und mit etwas Petroläther versetzt; der ausfallende krystallinische Körper konnte als die hochschmelzende Basis charakterisiert werden. Wird die ätherische Lösung nach Abscheidung der Basis mit noch mehr Petroläther versetzt, so fällt das nebenbei gebildete Chinolinderivat aus.

Ueberführung der hochsschmelzenden Basis in die niederschmelzende.

Man übergiesst die Basis mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid, erwärmt bis Lösung eingetreten ist und setzt ein Körnchen frisch geschmolzenes Chlorzink zu. Nach 24-stündigem Stehen lässt man das Anhydrid abdunsten, entfernt die letzten Reste mit kohlensaurem Natron und wäscht mit Wasser aus. Hiebei wird die ölige Masse fest. Aus Benzol umkrystallisiert, erhält man die Basis vom Schmelzpunkt 118°.

Durch Jod findet kein Uebergang der hochschmelzenden Basis in die niederschmelzende statt.

Zusammenstellung der unterscheidenden Merkmale beider Basen.

Niederschmelzende Basis:	Hochschmelzende
Schmelzpunkt:	
118°	172°.
Krystallform:	
lang gestreckte Tafeln.	Rhomben, deren Winkel von 90° wenig verschieden.
Lösungsmittel:	
Löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn.	Unlöslich oder sehr schwer löslich in diesen Lösungsmitteln.
Verhalten zu Alkohol:	
Fällt aus Alkohol beim Verdunsten desselben als Oel aus.	Krystallisiert aus Alkohol in Rauten.

Es lässt sich vorläufig nicht entscheiden, ob diese zwei Körper stereoisomer oder strukturisomer sind. In letzterer Beziehung wäre zunächst ein Vergleich mit Aldolparatoluidin wünschenswert, da sie mit diesem Körper die gleiche prozentische Zusammensetzung und gleiche Molekulargrösse haben.

Sorgfältig fraktioniertes Aldol wurde in ätherischer Lösung mit *p*-Toluidin kondensiert und nach 48-stündigem Stehen der Aether abdunsten gelassen. Aldol (3-Oxybutyraldehyd) reagiert mit Toluidin unter Bildung einer Schiff'schen Basis:

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH\overline{|O + H_2|}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$$
$$= \underbrace{CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH = N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}_{\text{Aldolparatoluidin.}} + H_2O$$

Dieser Körper ist ölig, er ist auch bei längerem Stehen im Vakuum nicht krystallisiert zu erhalten; er gibt keine Reaktion sekundärer Basen. Er ist also von den zwei Äthylbasen im Verhalten gänzlich verschieden.

Demnach wäre es möglich, dass die beiden Aethylbasen stereoisomer sind. Ehe man aber an eine solch merkwürdige Auffassung denken darf, ist es notwendig, dass die Möglichkeit einer Strukturisomerie ausgeschlossen erscheint. Dazu bedürfte es aber noch genauer und wohl zeitraubender Arbeiten, wie sie in den Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr aufgenommen werden konnten.